

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-127449 (1990-12/7449)
(43)Date of publication of application : 16.05.1990

(51)Int.Cl. C08K 3/04
C08L101/00

(21)Application number : 63-281670 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 08.11.1988 (72)Inventor : SHIOBARA TOSHIO
TOMIYOSHI KAZUTOSHI

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition providing cured materials clearly printing on the surface by laser containing a specific amount of specific carbon black as a colorant.

CONSTITUTION: The aimed composition containing 0.1-3 pts.wt., preferably 0.5-2 pts.wt. based on 100 pts.wt. resin component of carbon black having $\geq 99.5\text{wt.\%}$, preferably $\geq 99.7\text{wt.\%}$ carbon content and $\leq 0.3\text{wt.\%}$, preferably $\leq 0.2\text{wt.\%}$ hydrogen content as a colorant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-127449

(1990-127449)

⑬ Int. Cl.³
C 08 K 3/04
C 08 L 101/00識別記号 KAB
庁内整理番号 6770-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熟硬化性樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-281670
⑰ 出願 昭63(1988)11月8日⑱ 発明者 塩原 利夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内⑲ 発明者 富吉 和俊 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内

⑳ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代理人 弁理士 小島 隆司

明細書

1. 発明の名称

熟硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 着色剤としてカーボン含有量が99.5重量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラックを組成物中の樹脂成分100重量部に対し0.1~3重量部含有することを特徴とする熟硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、レーザーにより表面に鮮明な印字を行なうことができる硬化物を与える熟硬化性樹脂組成物に関する。

従来の技術

従来、半導体装置をエポキシ樹脂組成物などの熟硬化性の樹脂組成物で封止することが行なわれているが、この封止樹脂表面に印字を施すことが多い。この場合、印字方法としては、マーキング

インクを用いて封止樹脂に印字していたが、マーキングインクによる印字は有機溶剤等で表面を拭いたり、高温下に長時間放置したりした場合、マーキングが消えたり変色したりするという欠点があることから、最近は封止樹脂表面にレーザー光線を短時間照射することによって印字するレーザーマーキング方式が行なわれている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、従来の封止用樹脂組成物を使用して封止した半導体装置の封止樹脂表面にレーザーマーキングを施した場合、マーキングした部分としない部分のコントラストが不十分で、不明瞭で読み取りが困難であり、このためYAGレーザー等のレーザーで鮮明な印字を与えることのできる樹脂組成物が要望されている。

本発明は上記要望に鑑みなされたもので、レーザーで鮮明な印字を発現する優れたレーザーマーク特性を有する硬化物を与える熟硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段及び作用

本発明者は、上記目的を達成するため、試験検討を行なった結果、特定のカーボン含有量及び水素含有量を有するカーボンブラック、即ちカーボン含有量が99.5%（重量%、以下同じ）以上でかつ水素含有量が0.3%以下のカーボンブラックを着色剤としてエポキシ樹脂組成物等の熱硬化性樹脂組成物に特定量、即ち該組成物の樹脂成分100部（重量部、以下同じ）に対し0.1~3部の割合で配合した場合、その硬化物が優れたレーザーマーク特性を有し、レーザーで印字した場合に鮮明なマークがなされることを知見した。

更に、上記のカーボンブラックに特定の着色剤、即ちポリアゾ化合物や分子内にフェナジン環を有する化合物を併用するとレーザーマーク特性がより向上することを知見し、本発明をなすに至った。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に用いるカーボンブラックは、上述したようにカーボン含有量が99.5%以上で、かつ水素含有量が0.3%以下のものである。即ち、

なお、カーボンブラックの表面をシランカップリング剤、シラン化合物やシラザン等で表面処理を施すと、カーボンブラックが疎水化して硬化物の耐水性が増し、特に封止材とした場合の信頼性が一層向上し、しかもカーボンブラックの分散性が向上するため好ましい。

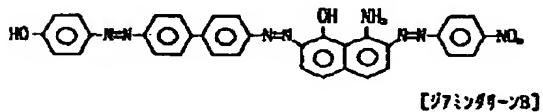
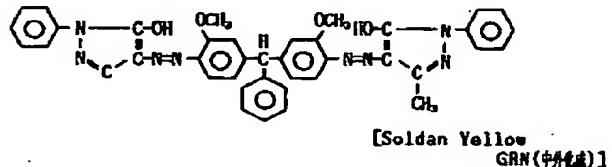
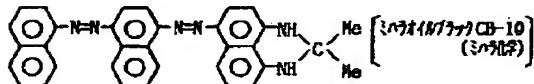
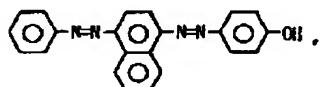
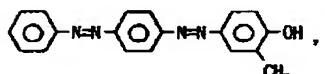
カーボンブラックの配合量は、組成物中の樹脂成分100部に対し0.1~3部とすることが必要であるが、特に0.5~2部とすることが好ましい。カーボンブラックの配合量が0.1部未満では配合の効果が現われず、レーザーマークによる印字が不鮮明になり、一方、3部を超える場合もレーザーマークによる印字が不鮮明になり、本発明の目的を達成し得ない。

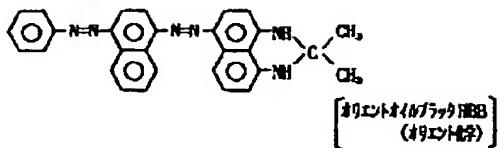
また、本発明では上述したカーボンブラックに更に着色剤としてポリアゾ化合物及び分子内にフェナジン環を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上を併用することが好ましく、これによりカーボンブラックのレーザーマーク特性を更に向上させることができる。

本発明者が試験検討した結果、カーボンブラック中のカーボン含有量及び水素含有量が意外にもレーザーマークの良否に大きな影響を及ぼし、カーボン含有量を99.5%以上、水素含有量を0.3%以下とすることにより、良好なレーザーマークがなし得るものであり、この範囲外では良好なレーザーマーク特性が得られないことを知見した。従って、本発明に用いられるカーボンブラックとしては、カーボン含有量及び水素含有量を上述の範囲とすることが必要であるが、より好ましくはカーボン含有量が99.7%以上で、かつ水素含有量が0.2%以下である。

ここで、カーボンブラックの種類は上記特性を満たす限り特に限定されないが、特にアセチレンブラックが好適に用いられる。なお、カーボンブラックは組成物中に均一に分散させるため粉状であることが好ましい。この場合、その粒径は10~100μとするのがよい。また、これら粒子は造粒されたものであっても容易にはぐれる形状のものであれば特に問題はない。

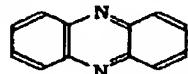
ここで、ポリアゾ化合物は1分子中に2個以上のアゾ基を有する化合物であり、例えば下記構造式





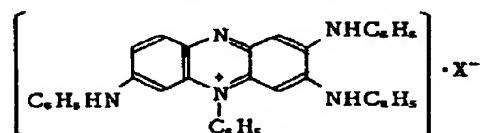
を有するものが挙げられる。

また、フェナジン化合物は

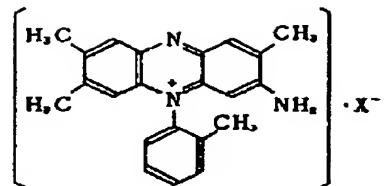


で示されるフェナジン環を分子内に有する化合物で、例えば、下記構造式で表わされる(1)ニグロシン系、(2)サフラニン系、(3)インジュリン系、及びアニリンブラック系のアジン染料などが挙げられる。

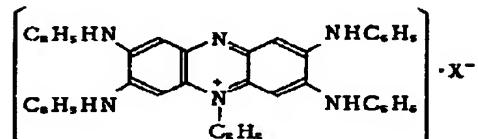
(1)ニグロシン系アジン染料



(2)サフラニン系アジン染料



(3)インジュリン系アジン染料



但し、上記(1)～(3)においてXはCl等のハロゲン、SO3Na、O-、OHなどを表わす。

これらのうちでは、とりわけ(1)のニグロシン系染料を使用することが好ましい。

これらのポリアゾ化合物や分子内にフェナジン環を有する化合物の配合量は組成物中の樹脂成分100重量部に対し0.05～5部、特に0.1～4部が好ましい。配合量が0.05部より少ないと配合の効果が現われない場合があり、また、これらの化合物は耐熱性が悪いため5部を超える

とアフターキュア工程において熱化により劣化し、変色してしまう場合がある。

なお、本発明で使用するカーボンブラック、分子中にフェナジン環を有する化合物及びポリアゾ化合物は特に半導体封止用樹脂組成物に配合する場合、できる限り過量のハロゲンイオンやアルカリ金属イオンを含有しないことが望ましく、例えば、その5gを50gの水に投入し、25℃で30分間抽出した後、これを沪過することによって得られる沪液(抽出水)中のハロゲンイオン及びアルカリ金属イオンの含有量がそれぞれ1.0ppm以下であるものを使用することが好ましい。

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の樹脂の種類は特に限定されず、一般的に使われているものを使用でき、例えばエポキシ系、シリコーン系、フェノール系、ジアリル系等が挙げられる。中でも半導体封止用樹脂組成物としてはエポキシ樹脂組成物が好適に用いられる。

ここで、エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、更に必要に応じ硬化促進剤、無機充填剤、

その他の添加剤を配合することにより構成できる。

この場合、エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有すればよく、例えばビスフェノール型、フェノール及びクレゾール型エポキシ樹脂等、またこれらをプロム化し難燃性を付与したものを1種又は2種以上を使用できる。

また、硬化剤としては従来よりエポキシ樹脂の硬化に使用されているものが用いられるが、半導体封止用としてはノボラック型フェノール樹脂が好ましい。ノボラック型フェノール樹脂としては、例えば、シウ酸、塩酸あるいは過酸などの酸を触媒として、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒドを反応させて得られる未変性ノボラック型フェノール樹脂及びその一部又は全部を可撓性のある化合物で変性した樹脂、例えばオルガノポリシロキサン変性ノボラック型フェノール樹脂やエポキシ化もしくはブチル化ノボラック型フェノール樹脂などの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用し得る。なお、これら

のノボラック型フェノール樹脂としては、軟化点が80～120℃のものが好ましい。ノボラック型フェノール樹脂の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基(a)とノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基(b)とのモル比(a/b)が0.5～4、特に0.8～2、最適には1～1.2の範囲となる量とすることが好ましい。

更に、上記したフェノール樹脂(硬化剤)とエポキシ樹脂との反応を促進させる目的で各種硬化促進剤、例えばイミダゾール或いはその誘導体、三級アミン系誘導体、ホスフィン系誘導体、シクロアミジン誘導体、1,8-ジアザービシクロ[5.4.0]ウンデセン-7或いはその誘導体などが挙げられ、これらの1種又は2種以上が使用し得る。これらの中では、オルガノホスフィン化合物が好ましい。オルガノホスフィン化合物としては、第一ホスフィン、第二ホスフィン、第三ホスフィンが含まれ、これにはエチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、長鎖アルキルホスフィン、フェニルホスフィン、ジメチ

ルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジアミルホスフィン、少なくとも1個が長鎖アルキル基であるジアルキルホスフィン、ジフェニルホスフィン、メチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、少なくとも1個が長鎖アルキル基であるトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン、アルキルジフェニルホスフィン、ジアルキルフェニルホスフィンなどが例示される。

無機充填剤としては、結晶性、非晶質の天然あるいは合成シリカ粉末、三酸化アンチモン、アルミナ、ガラス繊維、ガラスピース、アスベスト、マイカ、クレー、タルク、酸化チタン、炭化ケイ素、炭酸カルシウム、その他従来エポキシ樹脂組成物に配合使用されているものが例示されるが、特にシリカ粉末、三酸化アンチモン、高純度アルミナ、ガラス繊維等が望ましく、また粉状充填剤は平均粒子径0.01～30μのものが好ましい。なお、無機充填剤は樹脂成分100重量部に

対し100～500重量部の範囲で使用することが好ましい。

本発明の組成物には、更に必要によりその目的、用途などに応じ、各種の添加剤を配合することができる。例えば、ワックス類、ステアリン酸などの脂肪酸及びその金属塩等の離型剤、難燃化剤、表面処理剤(アーチリシドキシプロピルトリメトキシシラン等)、老化防止剤、その他の添加剤を配合することは差支えない。なお、この表面処理剤(アーチリシドキシプロピルトリメトキシシラン等)は全基質量10ppm以下、特に5ppm以下のものを用いることが好ましい。

本発明のカーボンブラック、ポリアゾ化合物や分子内にフェナジン環を有する化合物を含有する組成物は、配合順序に特に制限はなく、上述した成分の所用量を均一に攪拌、混合し、ロール、ニーダーなどにより混練、粉碎するなどの方法で得ることができ、IC、LSI、トランジスター、サイリスト、ダイオード等の半導体装置の封止用、プリント回路板の製造などに使用される。

なお、半導体装置の封止を行なう場合は、従来より採用されている成形法、例えばトランスクア成形、インジェクション成形、注型法などを採用して行なうことができる。その成形条件としては、例えばエポキシ樹脂組成物にあっては、成形温度は150～180℃、ポストキュアは150～180℃で2～16時間行なうことが好ましい。

上述したように成形し、硬化した樹脂表面は、レーザーマーキングを施すのに好適である。この場合、マーキングのためのレーザーとしては、例えばYAGレーザーやCO₂レーザーなどが使用されるが、本組成物は特にYAGレーザーを用いた場合に効果がある。

発明の効果

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、着色剤として特定の組成のカーボンブラック、更には必要により該カーボンブラックにポリアゾ化合物や分子内にフェナジン環を有する化合物を併用したことにより、レーザーで鮮明な印字が発現するものである。

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において部は重量部を表わす。

〔実施例1～8、比較例1～6〕

エポキシ化クレゾールノボラック樹脂 (EOCN 1020-70、日本化薬製) 55部、フェノールノボラック樹脂 (PSK4300、群栄化学製) 35部、ブロム化エポキシノボラック樹脂 (BREN-S、日本化薬製) 10部、溶融石英粉末 (平均粒径 1.0 μm) 250部、三酸化アンチモン 5部、マーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM403、信越化学工業製) 1部、トリフェニルホスフィン 1部、カルナバワックス 1部に更に第1表に示した種類、組成のカーボンブラック、フェナジン化合物又はポリアゾ化合物を第1表に示した配合量で配合した。

上記組成物を 6 インチロールを使用し、温度 80～90°C で 5 分間温練りした後、冷却、粉碎して実施例1～8 及び比較例1～6 のエポキシ樹

脂組成物を得た。

上記組成物で IC を封止し、試験試料を作成し、該試験試料について体積抵抗率を測定した。また、試料のパッケージ表面に YAG レーザーを用いて印字し、その印字の鮮明度を下記基準で評価した。

YAG レーザーマーク特性の評価

- ◎：非常に良好
- ：良好
- △：やや悪い
- ×：悪い

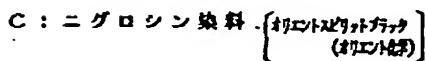
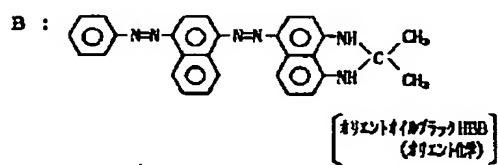
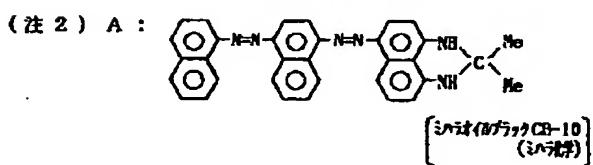
体積抵抗率及び YAG レーザーマーク特性の結果を第1表に併記する。

実施例 比較例 (E)	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	比 較 例 (E)		
															AB	AB	
カーボン ブラック	98.4	98.6	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7	98.7
水素分 (重量%)	0.10	0.10	0.10	0.08	0.06	0.04	0.10	0.08	0.08	0.10	0.08	0.06	0.08	0.10	0.08	0.40	0.40
配合量 (部)	1	2	0.5	1	2	1.5	1	1.5	6	0.05	3	3	2	2	2	A	B
ポリアゾ化合物 又は フェナジン化合物	—	—	—	—	A	A	B	C	—	—	—	—	—	—	—	—	—
YAG レーザーマーク鮮明度 (評価)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
体積抵抗率 (150°C) (Ω·cm)	6	5	6	8	8	7	8	7	9	7	6	4	7	7	7	7	7

(注 1) A B : アセチレンブラック

MCC : Medium Color Channel (チャネルブラック)

GPF : General Purpose Furnace (ファーネスブラック)



第1表の結果より、カーボン含有量が 99.5 % 以上で水素含有量が 0.3 % 以下のカーボンブラックを 0.1～3 部の割合で使用した場合、特にこれにポリアゾ化合物又はフェナジン化合物を

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和63年12月28日

特許庁長官 吉田文雄

併用した場合、鮮明なレーザーマーキングができる
ことが認められた。

出願人 信越化学工業 株式会社
代理人 弁理士 小島 隆司

1. 事件の表示
昭和63年特許願第281670号

2. 発明の名称
熱硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 (206) 信越化学工業 株式会社
代表者 小坂雄太郎



4. 代理人 〒104
住 所 東京都中央区銀座3丁目11番14号
ダバクリエートビル5階 電話 (545) 6454
氏 名 弁理士 (7930) 小島 隆司

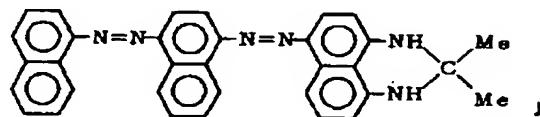
5. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

方式 審査 中

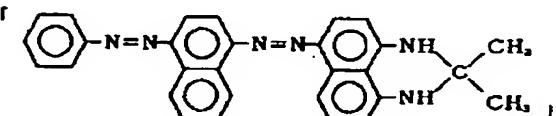
6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第18行目に「100μm」とあるのを「100nm」と訂正する。

(2) 明細書第6頁第6行目及び第18頁第6行目に



とあるのをそれぞれ



と訂正する。

以 上